

AL

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01056776
PUBLICATION DATE : 03-03-89

APPLICATION DATE : 27-08-87
APPLICATION NUMBER : 62213817

APPLICANT : INAX CORP;

INVENTOR : YAMAUCHI NOBUHIRO;

INT.CL. : C09D 11/00 C09D 11/00

TITLE : HEAT-RESISTANT INK FOR INK JET PRINTER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an ink having excellent visibility and adhesive power even at high temperatures, by using a hydrolyzed solid substance of a metallic alkoxide in a glass based component in an ink, consisting of the glass based component, a solvent, binder and electric conductivity imparting agent and useful for ink jet printers.

CONSTITUTION: A heat-resistant ink, obtained by using a hydrolyzed solid substance (fine particle having preferably $\leq 0.6\mu\text{m}$ average particle diameter and $\leq 2\mu\text{m}$ maximum particle diameter and the melting point within the range of heat-resistant temperature range of a material to be printed) in a glass based component in an ink, consisting of the glass based component, a solvent, binder and electric conductivity imparting agent and useful for ink jet printers, capable of discoloring and decomposing the colorant and binder and providing printed letters having excellent visibility and adhesive property even at high temperatures. Furthermore, if the hydrolyzed solid substance of the above- mentioned metallic alkoxide will not assume sufficient coloration, a pigment, etc., are preferably added and blended.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-56776

⑤ Int.Cl.⁴
C 09 D 11/00識別記号
1 0 1
P S Z庁内整理番号
8416-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月3日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 インクジェットプリンタ用の耐熱インク

⑮ 特 願 昭62-213817

⑯ 出 願 昭62(1987)8月27日

⑰ 発 明 者 小 久 保 員 利 愛知県常滑市鯉江本町3丁目6番地 株式会社イナックス
内⑱ 発 明 者 山 内 信 洋 愛知県常滑市鯉江本町3丁目6番地 株式会社イナックス
内

⑲ 出 願 人 株式会社イナックス 愛知県常滑市鯉江本町3丁目6番地

⑳ 代 理 人 弁理士 清水 義久

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェットプリンタ用の耐熱インク

2. 特許請求の範囲

(1) 顔料色を有するガラス系成分と溶剤とバインダと導電性付与剤とを含むインクジェットプリンタ用のインクであって、前記ガラス系成分として金属アルコキシドの加水分解固形物が配合されてなることを特徴とするインクジェットプリンタ用の耐熱インク。

(2) 金属アルコキシドの有色の加水分解固形物が、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ 以下でかつ最大粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子であり、かつ該微粒子の融点が被印刷物の耐熱温度範囲内にあるものである特許請求の範囲第1項記載のインクジェットプリンタ用の耐熱インク。

(3) 顔料と顔料分散剤とガラス系成分と溶剤とバインダと導電性付与剤とを含むインクジェットプリンタ用のインクであって、前記ガラス系成分として金属アルコキシドの加水分解固形物が配合

されてなることを特徴とするインクジェットプリンタ用の耐熱インク。

(4) 顔料が、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ 以下でかつ最大粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子のものである特許請求の範囲第3項記載のインクジェットプリンタ用の耐熱インク。

(5) 金属アルコキシドの加水分解固形物が、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ 以下でかつ最大粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子であり、かつ該微粒子の融点が被印刷物の耐熱温度範囲内にあるものである特許請求の範囲第3項記載のインクジェットプリンタ用の耐熱インク。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はインクジェットプリンタ用のインクに関し、詳しくは耐熱性に優れたインクジェットプリンタ用のインク組成物に係わるものである。

(従来技術)

インクジェットプリンタはノズルからインク滴を噴射して被印刷面にインクドットを形成するこ

とにより、文字や図形を記録するノンインパクト方式のプリンタである。インクジェットプリンタは小形化が可能で運転音が小さく印刷速度も早いことからOA機器用プリンタとして使用されている他、非平坦面への印刷が可能、カラー印刷が可能等の利点を有しているため、その用途が広がりつつある。

インクジェットプリンタにおけるインクの噴射は、

- (イ) インクの連続噴出流に振動を与えてインク滴を作る連続方式、
- (ロ) 圧力パルスの発生により必要時だけインク滴を作るオンデマンド方式、
- (ハ) インク滴の発射、停止を電界により行なう電界制御方式、
- (ニ) インクを霧状にし、これをイオン流で制御するインクミスト方式、

により主として行なわれる。この様なインクジェットプリンタ用のインクに要求される性質としては、正常なインク滴を形成するのに適した粘

度は又バインダの分解による着色剤の脱落が生じ、インクジェットプリンタ用の従来のインクは高温に曝される印刷物の印刷には使えない問題点があった。

そこで、この発明は前記した従来の問題点を解決せんとしたものであって、インクに配合された着色剤やバインダが変色・分解するような高温度に印刷物が曝されても、視認性及び被印刷物に対する付着力が良好であるインクジェットプリンタ用の耐熱インクを提供することを目的とする。

又、本発明の他の目的は、インクジェットプリンタのインク噴出ノズルの目詰まりがなく、かつ導電性良好なインクジェットプリンタ用の耐熱インクを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

この第1発明の手段は、顔料色を有するガラス系成分と溶剤とバインダと導電性付与剤とを含むインクジェットプリンタ用のインクであって、前記ガラス系成分として金属アルコキシドの加水分解固形物が配合されてなる耐熱インクとされる。

度と表面張力、インク噴出ノズルで目詰まりを起こさない着色剤の粒子径と分散安定性、さらには電場によりインクの噴出方向を制御するのに適した導電性等が挙げられ、従来のインパクト方式のプリンタ用のインクより多くの条件を満たす必要がある。

これらの条件を満たすインクジェットプリンタ用インクとしては多数提案され、幾つかは既に実用化されている。初期は水性インクが主であったが、印刷物の耐水性を良くするために、さらには紙以外の金属、ガラス、プラスチック等へ印刷するために、溶剤系インクも開発されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、インクジェットプリンタ用の従来のインクは何れも着色剤である染料や顔料を樹脂バインダによって被印刷面に付着させるものであり、耐熱性については全く考慮されていない。そのため、印刷物の加工工程上あるいは加工後の使用状態において、高温に曝される場合には、染料あるいは樹脂の変質によるインクの変色、或い

前記金属アルコキシドの有色の加水分解固形物は、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ 以下でかつ最大粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子であり、かつ該微粒子の融点は被印刷物の耐熱温度範囲内にあるものとされる。

そして、この第2発明の手段は、顔料と顔料分散剤とガラス系成分と溶剤とバインダと導電性付与剤とを含むインクジェットプリンタ用のインクであって、前記ガラス系成分として金属アルコキシドの加水分解固形物が配合されてなる耐熱インクとされる。第2発明において、前記顔料は、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ 以下でかつ最大粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子のものとされる。前記金属アルコキシドの加水分解固形物は、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ 以下でかつ最大粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒子であり、かつ該微粒子の融点は被印刷物の耐熱温度範囲内にあるものとされる。

本発明によるインク(インク組成物)は、ガラス系成分と溶剤とバインダと導電性付与剤とを基本的な主成分とし、必要に応じ界面活性剤、防錆剤等を添加することができる。本発明は、ガラス

系成分として金属アルコキシドの加水分解による生成固形物を用いる点に特長を有する。この生成固形物は高温においてガラス状に溶融するものであり、その成分により差異はあるが、その融点は約400℃～1600℃の範囲で選択使用される。この生成固形物は、固形物自体、あるいは固形物含有調製した溶媒を含むゾルの状態でインク成分として使用される。そして、この生成固形物は金属アルコキシドの加水分解により作るので、加水分解の処理条件により粒子の調整がし易く、インクジェットプリンタのインク噴射ノズルの細孔を詰まらせない微粒子のものを確実に得ることができる。又、金属アルコキシドの加水分解固形物は、それ自体が顔料となるに十分な着色したものがあ、着色した有色の加水分解固形物を用いる場合は、特に顔料を加える必要がない。尚、この加水分解固形物が十分な着色を呈しないもの場合は、従来と同様にインク噴射ノズル細孔を詰まらせない微粒子の顔料が配合される。本発明に用いるガラス系成分の微粒子、即ち、金属アルコ

顔料は、例えば次表に示す通常のもものが微粉末の状態で用いられる。

表

色	顔 料
白	チタン白、亜鉛華、鉛白
黒	鉄黒、黒鉛、カーボンブラック
赤	カドミウムレッド
黄	酸化鉄黄、黄鉛、チタンエロー
緑	クロムグリーン、酸化クロム
青	群青、紺青、コバルトブルー
紫	マンガンバイオレット

インクジェットプリンタは、例えば直径数 μ m程度の細径ノズルからインクを噴射した記録を行なうので、ノズル目詰まりによるトラブルを防止するために、ガラス系成分あるいは顔料の粒子径は特に考慮される。

本発明に用いる溶剤として代表的なものは、ア

キシドの加水分解固形物の微粒子は、基本的には被印刷物の耐熱温度を越えない融点のものを使用することが必須である。これは被印刷物の耐熱温度範囲内において、ガラス系成分が溶融し、冷却後の被印刷物に対する付着性を持たせることができるようにするためである。ガラス系成分は室温で印刷後、ガラス系成分の溶融温度で熱処理される。

しかし、ガラス系成分の溶融温度は低すぎても良くない。何故なら、印刷物がガラス系成分の溶融温度よりも高い温度雰囲気には曝される場合には、印字ドットが流れ、若しくは発泡して印字が不明瞭となるからである。このため、ガラス系成分の融点は、印刷物に要求される耐熱温度よりも高いか、或いは低くともおよそ50℃以内の差であることが望ましい。このような場合には、印刷物の曝される温度雰囲気において印字ドットが部分的に溶融することはあるが、それが乱れるまでには至らず、室温において再び明瞭で強固な印刷物となる。

ルコール系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族系溶剤が挙げられるが、実際にはインクジェットプリンタ本体の仕様、被印刷物の性質に合わせて1種類あるいは2種類以上の溶剤の混合物として調製することが望ましい。

本発明に使用されるバインダは、従来のインクジェットプリンタ用インクに使用されている樹脂であれば良いが、本発明に使用する溶剤に可溶で、しかも紙以外の金属、ガラス、セラミック等に対する接着性、耐久性において優れているものが好ましい。例えばアクリル系樹脂、フェノール系樹脂、ロジン変性系樹脂等のバインダが挙げられるが、これらに限定するものではない。

インクのノズル噴射性、鋼板等への付着性、印字の融着性、及び視認性等、インクジェットプリンタ用のインクとして諸条件を満たすためのインク成分の配合範囲は、およそ次の如くである。即ち、

第1発明において、

ガラス系成分	(1) ~ (4 0)	重量部
溶剤	(4 0) ~ (9 7)	重量部
バインダ	(2) ~ (2 0)	重量部
導電性付与剤	(0 . 2) ~ (5)	重量部

第2発明において、

顔料	(5) ~ (2 5)	重量部
ガラス系成分	(1) ~ (3 5)	重量部
溶剤	(4 0) ~ (9 7)	重量部
バインダ	(2) ~ (2 0)	重量部
導電性付与剤	(0 . 2) ~ (5)	重量部

尚、バインダの含有量は、インク組成物に対して2-20重量%の範囲が好ましいが、インク噴射ノズルからの噴射安定性、最適インクドット形成性等の点から最適量が決められる。

(作用)

第1発明において、金属アルコキシドの加水分解固形物は有色のガラス系成分であり、顔料とインク融着の両作用をなす。

第2発明において、金属アルコキシドの加水分解固形物は主としてインク融着の作用をなす。

溶液を加え、室温に冷却し、1時間攪拌を続けて白色の固形物が分散したゾル(固形分濃度10%、平均粒子径0.1、最大粒子径0.5 μ m)を得た。

次いで、メタクリル酸メチル100重量部とアゾビスイソプロピルニトリル12重量部をエチルアルコール200重量部中に混合し重合を行ない、平均分子量45000のアクリル樹脂ワニスを得る。このワニス(アクリル系バインダ樹脂)2重量部及び前述の工程より得たゾル80重量部及び導電性付与剤として硝酸リチウム0.4重量部を順次配合し混合して粘度5.2cp、表面張力25dyn/cm、比抵抗880 Ω cm(何れも20 $^{\circ}$ Cの値)のインクを得た。

このインクを用い荷電制御方式のインクジェットプリンタにより、鋼板上に印字テストを行なったところ、噴射特性は良好で鋼板への付着性も良好であり、かつ鋼板上の印字は明瞭であった。次にこの印刷物を空気中で800 $^{\circ}$ C、30分間加熱した後、室温まで冷却したところ印字ドットは鋼

両発明における加水分解固形物は耐熱温度が充分高く、かつインク噴射ノズルに適した微粒子のものである。

(実施例)

次に、本発明の実施例を示す。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

先ず、ガラス系成分のゾルが用意される。本例1のゾルは固形物として白色の10Na₂O-20B₂O₃-10TiO₂-60SiO₂を含むものであり、以下の工程にて作られる。

エタノールに溶かしたオルトケイ酸エチルとエタノールに溶かしたアンモニア水(アンモニアはSiと当モル)を、還流冷却器を備えた所定容器内にて5時間加熱して還流させる。次いで、容器内にはナトリウムメチラート、トリエチルボレート、チタンテトライソプロポキシドの各金属アルコキシドを各所定量エタノールの所定量とともに添加し、2時間還流を続ける。しかる後、水(上記アルコキシドの3倍モル)とエタノールの混合

板上に完全に融着しており、視認性も良好であった。又、この印刷物を再び600 $^{\circ}$ Cに加熱しても印字の乱れは無かった。

実施例2

先ず、ガラス系成分のゾルが用意される。本例2のゾルは固形物として白色の35PbO-10Na₂O-15B₂O₃-10TiO₂-30SiO₂系の組成物を含むものであり、以下の工程にて作られる。

エタノールに溶かしたオルトケイ酸エチルとエタノールに溶かしたアンモニア水(アンモニアはSiと当モル)を、還流用の所定容器内にて5時間加熱して還流させる。

次いで、酢酸鉛、イソプロピルアルコール、キシレン(溶媒)、及び金属ナトリウムを4時間加熱して還流し、分液した鉛イソプロポキシドを用意し、容器内に該鉛イソプロポキシド、ナトリウムメチラート、トリエチルボレート、チタンテトラエトキシドの各金属アルコキシドを各所定量エタノールの所定量とともに添加し、2時間還流を続ける。しかる後、水(上記アルコキシドの3倍

モル)とエタノールの混合溶液を加え、室温に冷却し、1時間攪拌を続けて白色の固形物が分散したゾル(固形分濃度10%,平均粒子径0.1,最大粒子径0.5 μ m)を得た。

次いで、実施例1と同様に、バインダ(ワニス)2重量部、実施例2の前述の工程より得たゾル80重量部、硝酸リチウム0.4重量部を順次配合し混合して粘度3.9cp、表面張力26 dyne/cm、比抵抗780 Ω cm(何れも20°Cの値)のインクを得た。

このインクを用いて鋼板上に印字テストをしたところ、実施例1と同様に良好であり、鋼板上の印字は明瞭であった。又、印刷物を空気中で600°C、30分間加熱した後、室温まで冷却したところ、実施例1と同様に完全に融着し、視認性は良好であった。さらに印刷物を再び400°Cに加熱したが印字の乱れはなかった。

実施例3

先ず、ガラス系成分のゾルが用意される。本例3のゾルは固形物として無色の20Na₂O-20B₂O₃-60

順次配合し混合して粘度5.6cp、表面張力22 dyne/cm、比抵抗720 Ω cm(何れも20°Cの値)の白色のインクを得た。

このインクを用いて鋼板上に印字テストをしたところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。又、印刷物を空気中で800°C、30分間加熱した後、室温まで冷却したところ、実施例1と同様に鋼板に完全に付着し、視認性は良好であった。又、印刷物を再び650°Cに加熱しても印字の乱れはなかった。

実施例4

先ず、ガラス系成分のゾルが用意される。本例4のゾルは固形物として無色の35PbO-10Na₂O-15B₂O₃-40SiO₂系組成物を含むものであり、以下の工程にて作られる。

エタノールに溶かしたオルトケイ酸エチルとエタノールに溶かしたアンモニア水(アンモニアはSiと当モル)を、還流用の所定容器内にて5時間加熱し還流させる。

一方、酢酸鉛、イソプロピルアルコール、キシ

SiO₂系組成物を含むものであり、以下の工程にて作られる。

エタノールに溶かしたオルトケイ酸エチルとエタノールに溶かしたアンモニア水(アンモニアはSiと当モル)を、還流用の所定容器内にて5時間加熱して還流させる。次いで、容器内にはナトリウムメチラート、トリエチルボレーートの各金属アルコキシドを各所定量エタノールの所定量とともに添加し、2時間還流を続ける。しかる後、水(上記アルコキシドの3倍モル)とエタノールの混合溶液を加え、室温に冷却し、1時間攪拌を続けて固形物が分散したゾル(固形分濃度10%,平均粒子径0.1,最大粒子径0.5 μ m)を得た。

次いで、白色顔料粉末(帝国加工KK製造、微粒子酸化チタンMT-500B(平均粒子径約35m μ))20重量部、顔料分散剤(日本油脂KK製造、ポリスターA-1060、陰イオン系界面活性剤)0.1重量部、本例3の前記工程により得たゾル40重量部、硝酸リチウム0.8重量部、実施例1と同様なバインダ(ワニス)15重量部を

レン(溶媒)、及び金属ナトリウムを4時間加熱して還流し、分液した鉛イソプロポキシドを用意する。次いで、容器内には鉛イソプロポキシド、ナトリウムメチラート、トリエチルボレーートの各金属アルコキシドを各所定量エタノールの所定量とともに添加し、2時間還流を続ける。しかる後、水(上記アルコキシドの3倍モル)とエタノールの混合溶液を加え、室温に冷却し、1時間攪拌を続けて固形物の分散したゾル(固形分濃度10%,平均粒子径0.1,最大粒子径0.5 μ m)を得た。

次いで、実施例3と同様に、白色顔料粉末(帝国加工KK製造、微粒子酸化チタンMT-500B(平均粒子径約35m μ))20重量部、顔料分散剤(ポリスターA-1060)0.1重量部、本例4の前記工程により得たゾル40重量部、硝酸リチウム0.8重量部、及び実施例1と同様なバインダ(ワニス)15重量部を順次混合して粘度4.3cp、表面張力23 dyne/cm、比抵抗830 Ω cm(何れも20°Cの値)の白色のインクを得た。

このインクを用いてアルミ板上に印字テストをしたところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。又、印刷物を空気中で500℃、1時間焼成後も、印字ドットはアルミ板面に完全に融着し視認性は良好であった。又、印刷物を再び400℃に加熱しても印字の乱れは無かった。

比較例1

メタクリル酸メチル100重量部とアゾビスイソブチルニトリル12重量部をエチルアルコール200重量部中に混合し重合を行ない、平均分子量45000のアクリル樹脂ワニスを得る。このワニス30重量部と、黄色染料(BASF社のネオザボンイエローGG)6重量部、さらに硝酸リチウム1.5重量部、シリコンオイル(信越化学KK製造、KF-56)2重量部を添加して、粘度2.1cp、表面張力20dyne/cm、比抵抗750Ωcm(何れも20℃の値)のインクを調製した。

このインクを用いて鋼板上への印字テストをしたところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。ところが、この印刷物を250℃に加熱する

と、印字ドットが変色して視認性が非常に悪くなると同時に、指で擦ると印字が簡単に消えた。

比較例2

酸化チタン5重量部をエタノールを溶媒にして混合し、ボットミルで48時間混合・粉碎した。その後、粒子径2μm以上のものをフィルターで除去し、溶剤量を調製して固形分濃度20%の着色剤分散液とした。上記着色分散液100重量部に対し、実施例1におけるアクリル樹脂ワニス13重量部を添加し、さらに硝酸ニチウム1.5重量部、界面活性剤(住友3MKK製造、フッ素系界面活性剤FC-430)0.7重量部を添加して、粘度3.2cp、表面張力28dyne/cm、比抵抗930Ωcm(何れも20℃の値)のインクを得た。

このインクを用いて鋼板上への印字テストをしたところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。ところが、印刷物を250℃、30分間加熱すると、バインダの分解のために印字ドットの付着力が著しく低下し、簡単に脱落した。

(発明の効果)

本第1発明は、ガラス系成分として金属アルコキシドの有色の加水分解固形物が配合されていることより、該加水分解固形物自体が顔料の機能を有する。

本第2発明は、ガラス系成分として金属アルコキシドの加水分解固形物と顔料とが配合されていることより、所定の色のインクとされる。第1、第2の両発明において配合される加水分解固形物は、金属アルコキシドの加水分解の処理により生成されるので、処理条件の調製によりその固形物粒子は平均粒子径が0.6μm以下で、かつ最大粒子径2μm以下のものとなすことができ、インクジェットプリンタのインク噴射ノズルの目詰まりを生じさせない。

又、第1、第2の両発明において、被印刷物に印刷されるインクはバインダにより付着し、付着したインクは熱処理によりガラス系成分が被印刷物に融着する。ガラス系成分は耐熱性であり、ガラス系成分の融点以下の温度の加熱では印字ドッ

トの視認性の低下及び剥がれを生じない。即ち、本両発明のインクはインクジェットプリンタのインク噴出ノズルの目詰まりがなく、かつ導電付与剤が配合されているので導電性の条件を満たし、印字の形成が良好であり、又、ガラス系成分が配合されていることより、着色剤やバインダが変色、分解する高温において印字の視認性及び付着力を良好にすることができる。

特許出願人

株式会社イナックス

代理人 弁理士

清水 義久